



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 42 27 019 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 27 019.7  
㉑ Anmeldetag: 14. 8. 92  
㉒ Offenlegungstag: 17. 2. 94

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C08F 8/00**  
C 08 G 85/00  
C 08 B 37/08  
C 08 H 1/00  
G 01 N 21/78  
B 01 J 39/18  
// C08F 8/40,8/34,  
26/02,20/56,C08G  
73/04,A61K 49/00,  
B01J 39/18

DE 42 27 019 A 1

㉑ Anmelder:

Geckeler, Kurt E., Priv.-Doz. Dr., 7400 Tübingen, DE

㉒ Erfinder:

Geckeler, Kurt E., Dr., 7400 Tübingen, DE; Zhou,  
Rongnong, 7400 Tübingen, DE

㉓ Herstellung und Modifikation von Materialien auf der Basis von Amino- oder Amidpolymeren

DE 42 27 019 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12. 93 308 067/343

12/60

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen gekennzeichneten Gegenstand, das heißt neue und funktionelle polymere Materialien und ihre Verwendung in Analytik, Technik, Diagnostik und Therapie sowie Verfahren zur Herstellung und Anwendung dieser Verbindungen und Mittel. Die Anwendung solcher funktioneller Stoffe auf niedermolekularer Basis ist auf vielen Anwendungsgebieten seit langem bekannt. Als Beispiele seien genannt: Analytische und präparative Reagenzien mit chromophoren oder komplexbildenden Eigenschaften sowie diagnostische und therapeutische Reagenzien in der Medizin.

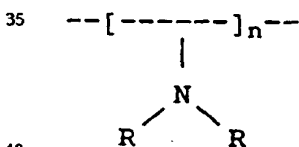
Polymere Materialien, die durch Modifizierung von Amino- oder Amid-Gruppen enthaltenden Polymeren mit entsprechenden Reagenzien erhalten werden, sind wertvolle Mittel in der Anwendung als analytische, präparative, diagnostische und therapeutische Reagenzien.

Niedermolekulare Verbindungen, wie z. B. Alkylaminophenolderivate wurden durch Kondensation von Alkylaminen mit Formaldehyd und Phenolderivaten synthetisiert [G. Grilot and W. Gormley, Jr., J. Am. Chem. Soc. 67, 1968 (1945)] und entsprechenderweise wurde  $\alpha$ -Aminomethylphosphorige Säure durch Kondensation von Dihydramin mit Formaldehyd und phosphoriger Säure hergestellt. Auf der Basis dieser Reaktionen wurden auch Polymere durch Kondensation von Poly(ethylenimin) mit Formaldehyd und phosphoriger Säure synthetisiert, bei denen methylphosphorige Säuregruppen am Poly(ethylenimin)gerüst fixiert sind [G. Manecke, K. Stockhausen und P. Gergs, Makromol. Chem. 128, 229 (1969)]. Ebenso wurden vernetzte und verzweigte Poly(ethylenimin)-Methylphosphonsäure und Poly(allylamin)-Methylphosphonsäure als Ionenaustauschermaterialien zur Rückgewinnung von Uran aus Seewasser synthetisiert [S. Kobayashi, T. Tanabe, T. Saegusa, und F. Mashio, Polym. Bull. 15, 712 (1986) und S. Kobayashi, M. Tokunoh, T. Saegusa, and F. Mashio, Macromolecules, 18, 2357 (1985)].

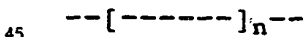
Es besteht für vielfältige Zwecke ein Bedarf an stabilen, präparativ leicht zugänglichen, polymeren Materialien mit funktionellen Gruppen. Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, diese Verbindungen und Mittel für solche Anwendungszwecke zur Verfügung zu stellen. Insbesondere ist es in diesem Zusammenhang wichtig, ein möglichst einfaches und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung zu schaffen und vor allem eine universelle Methode anzugeben, mit der die Art der funktionellen Gruppen und auch deren Zahl in einfacher Weise variiert werden kann. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Es wurde gefunden, daß polymere Materialien mit funktionellen Gruppen auf einfache Weise durch Kondensation von 3 oder mehr Komponenten synthetisiert werden können. Auf diese Weise gelingt es nicht nur polymere Materialien einfach und schnell herzustellen, sondern auch komplexe Materialien gezielt zu synthetisieren und zu modifizieren.

Zur besseren Verdeutlichung seien einige ausgewählte Gruppen als Beispiele aufgeführt:



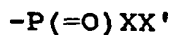
worin



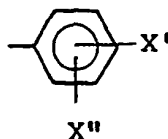
die Polymerkette bedeutet und die ganze Repetiereinheit aus einem Amino- oder Amidgruppen enthaltenden Polymer, z. B. Poly(ethylenimin), Poly(allylamin), Poly(vinylamin), Polyacrylamid, Chitosan oder Chitin, Protein oder anderen synthetischen oder biologischen Makromolekülen mit primären oder sekundären Amino- oder Amidgruppen stammt.

n die ganzen Ziffern 10 bis 50 000.

R ein Wasserstoffatom, ein  $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ -,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ -B, oder ein  $\text{CR}_1\text{R}_2$ -U-Rest mit U in der Bedeutung von



oder



worin

X' für OH oder X und X'' für H oder X' stehen, mit X in der Bedeutung einer  $(\text{NH})_u$ -[E-(NH) $_v$ ] $_w$ -W- und OR<sub>4</sub>-Gruppe,

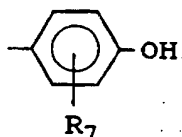
worin

u und v für die Ziffern 0, 1 oder 2, w für die Ziffern 0 oder 1,

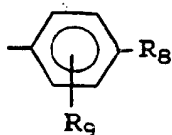
R<sub>1</sub> für eine Z-Gruppe,

R<sub>2</sub> für Wasserstoff oder eine Z-Gruppe,

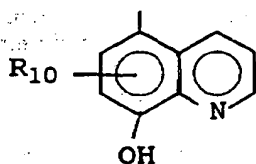
R<sub>3</sub> für Wasserstoff oder eine Z-Gruppe und  
 R<sub>4</sub> für ein C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl- oder Benzylrest stehen, wobei  
 Z für ein Wasserstoffatom, ein C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkyl-, ein PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>—, eine R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>-Gruppe, ein



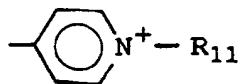
oder ein



oder ein



oder ein



oder ein aromatische Gruppen enthaltendes analytisches Reagenz, z. B. 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR), Glyoxa-bis(2-hydroxyanil), 5-(4-Dimethylaminobenzyliden)rhodanine, Alizarinrot, N'-Benzoylthioharnstoff, Salicylphenylfluorone, Eriochromschwarz T, usw.

oder Acridin sowie ein aromatischen Farbstoff stehen,

worin

R<sub>5</sub> ein Wasserstoff oder Harnstoffderivat, z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, Dimethylolthioharnstoff,

R<sub>6</sub> ein Wasserstoff, eine Säure, eine Aminosäure, oder ein Aminogruppen enthaltenden Komplexbildner,

R<sub>7</sub> ein Wasserstoff, OH, NO<sub>2</sub>, oder ein C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl-Gruppe,

R<sub>8</sub> ein Wasserstoff, oder eine (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>H-Gruppe, oder COOH-Gruppe,

R<sub>9</sub> ein Wasserstoff, oder NO<sub>2</sub>-Gruppe,

R<sub>10</sub> ein Wasserstoff, oder SO<sub>3</sub>H—, oder Cl-Atom,

R<sub>11</sub> ein C<sub>1</sub>—C<sub>16</sub>-Alkyl-Gruppe,

m die Ziffern 0 bis 12

bedeutet,

B ein Aminogruppen enthaltenden Komplexbildner oder Aminosäure,

E eine C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylengruppe und

W ein Wasserstoffatom, ein Makromolekül, eine gegebenenfalls über eine C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkylengruppe gebundene funktionelle Gruppe oder ein über diese funktionelle Gruppe gebundenes Makromolekül bedeuten,

wobei die Substituenten R in den einzelnen Gliedern und an den Enden der Verbindung sowie der Substituent Z in R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, daß nicht alle R gleichzeitig Wasserstoff bedeuten sollen, daß zumindest ein Z nicht Wasserstoff oder C<sub>1</sub>—C<sub>20</sub>-Alkyl bedeutet.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Synthese des Erfindungsgegenstandes und Anwendungen.

### Synthesebeispiele

#### 1. Phosphongruppen-enthaltende Materialien aus Aminopolymer

Ein Aminopolymer (A) (1.0 g) wird in Wasser gelöst (10%ige Lösung) und dazu eine 38.5%ige Lösung von phosphoriger Säure (B) (3.85 g, 46 mmol) gegeben. Die Mischung wird mit Salzsäure (37%, 7.0 ml) angesäuert. Danach wird auf 110—120° C erwärmt und Formaldehydlösung (37%) (C) (15 ml, 185 mmol) zugetropft. Nach

zweistündigem Erhitzen wird das entstandene Produkt mit Methanol ausgefällt, abfiltriert, wieder in Wasser gelöst, und dann mit Hilfe von Membranfiltration gereinigt. Nach der Gefriertrocknung des Retentats werden die Produkte als pulverige Materialien erhalten.

5 1.1. Poly(ethylenimin)-gebundene Phosphonsäure

Ausbeute: 1.85 g

Gehalt: 4.19 mmol  $\text{PO}_3\text{H}_2/\text{g}$  Polymer oder 339.7 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 28.37 H 7.88 N 11.07 P 13.0

10 IR (KBr):  $\approx 3420$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ),  $2920 - 2960$ ,  $2840$ ,  $742$ ,  $755$  ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ),  $1672$ ,  $1450 - 1470$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ),  $1270$ ,  $1235$ ,  $1155 - 1180$ ,  $1025 - 1075$  ( $\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{OH}$ ),  $910$  ( $\text{P}-\text{OH}$ )  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.935$  (HDO),  $2.402 - 1.96$  ( $>\text{N}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}_2-\text{CH}_2-$ ) ppm.

1.2. Chitosan-gebundene Phosphonsäure

Ausbeute: 1.0 g

15 Ansatz: 0.5 g Chitin, 1.92 g Phosphorige Säure, 7.5 ml 37%iger Formaldehyd, 3.5 ml Salzsäure

Elementaranalyse: C 12.93 H 3.77 N 2.56 P 11.77

Gehalt: 3.67 mmol  $\text{PO}_3\text{H}_2/\text{g}$  Polymer oder 301.6 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

IR (KBr):  $\approx 3400$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{OH}$ ),  $\approx 2900$  ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ),  $\approx 1630$ ,  $1560$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ),  $1370$ ,  $1110$ ,  $\approx 1050$ ,  $\approx 900$  ( $\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$

20  $^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.746 - 3.450$  (HDO),  $2.743 - 2.521$  ( $>\text{N}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ),  $1.049 - 0.992$  ( $\text{R}-\text{CH}<$ ).

2. Harnstoffhaltige Polymere auf der Basis von Poly(ethylenimin)

25 2.1. Eine Lösung des Harnstoffderivates (B) (5.0 g) in Wasser (20 ml) wurde zu einer Lösung von Poly(ethylenimin) (5.0 g) (10%) (A) gemischt. Die Mischung wird mit 35 ml Salzsäure (37%) angesäuert und dann mit einer 37%iger Formaldehydlösung (75 ml) versetzt. Danach erwärmt man die Reaktionslösung auf 110 bis 120°C, sie wird nach 10 Minuten homogen. Nach dreistündigem Erhitzen wird die entstandene Lösung mit Membranfiltration gereinigt und nach Gefriertrocknung des Retentats werden braune Pulver erhalten.

30 2.1.1. Poly(ethylenimin)-gebundener Harnstoff

Ausbeute: 9.2 g

Elementaranalyse: C 38.79 H 8.07 N 18.43

IR (KBr):  $\approx 3400$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}$ ),  $2600 - 3000$  ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ ),  $\approx 1650$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ , Amid),  $1455$ ,  $1375$ ,  $1295$ ,  $795$ ,  $745$  ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ )  $\text{cm}^{-1}$

35  $^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.753$ ,  $4.670$ ,  $4.308$  ( $-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2-$ ),  $3.327$ ,  $3.181$ ,  $3.047$  (HDO),  $2.857 - 2.234$  ( $>\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) ppm.

2.1.2 Poly(ethylenimin)-gebundener Thioharnstoff

40 Ausbeute: 8.11 g

Gehalt: 0.67 mmol Thioharnstoff/g Polymer oder 50.35 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 39.17 H 9.87 N 19.69 S 2.12

IR (KBr):  $\approx 3450$ ,  $1650$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ),  $\approx 1110$ ,  $1075$  ( $>\text{S}=\text{O}$ ),  $\approx 750$  ( $\text{N}-\text{CH}_2-$ )  $\text{cm}^{-1}$

45  $^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.756$ ,  $4.670$  ( $-\text{C}(=\text{S})\text{NHCH}_2-$ ),  $4.16 - 3.050$  (HDO),  $2.850 - 2.184$  ( $>\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) ppm.

2.1.3 Poly(ethylenimin)-gebundener Dimethylolthioharnstoff

Ausbeute: 7.8 g

Gehalt: 0.16 mmol Dimethylolthioharnstoff/g Polymer oder 21.68 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

50 Elementaranalyse: C 34.11 H 8.97 N 17.76 S 0.51

IR (KBr):  $\approx 3400$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$ ),  $\approx 1600$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ),  $1460$ ,  $750$  ( $\text{N}-\text{CH}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 4.759$ ,  $4.701$ ,  $4.671$  ( $-\text{C}(=\text{S})\text{NHCH}_2-$ ),  $3.339$ ,  $3.177$  (HDO),  $2.979 - 2.341$  ( $>\text{N}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) ppm.

55 2.2. Die Reaktion wird gleich wie in 2.1 durchgeführt, jedoch die Reaktionstemperatur beträgt 60–80°C und die Reaktionszeit 24 Stunden.

2.2.1 Poly(ethylenimin)-gebundener Harnstoff

Ausbeute: 12.72 g

60 Elementaranalyse: C 33.31 H 7.01 N 19.47.

2.2.2 Poly(ethylenimin)-gebundener Thioharnstoff

Ausbeute: 8.08 g

Gehalt: 1.15 mmol Thioharnstoff/g Polymer oder 87.16 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

65 Elementaranalyse: C 35.80 H 8.49 N 16.37 S 3.67.

## 3. Oxinhaltiges Polymer

Das 8-Hydroxychinolinderivat (B) (40 mmol) wird in Wasser (20 ml) mit Salzsäure gelöst (8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure wird mit Kaliumhydroxid gelöst) und zu einer Lösung des Aminopolymeren (A) (5.0 g, 10%) gemischt. Zu dieser Mischung wird 37%ige Formaldehydlösung (5.0 ml) (C) zugetropft. Dann läßt man eine Stunde bei Raumtemperatur stehen und hält danach noch zwei Stunden auf 60–70°C. Nach Membranfiltration und Gefriertrocknung des Retentats werden die Produkte als pulverige Materialien erhalten.

## 3.1. Poly(ethylenimin)-gebundenes 8-Hydroxychinolin

Ausbeute: 14.2 g

Elementaranalyse: C 42.55 H 7.41 N 16.72

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, OH), 2900 – 3000, 1500, 1460,  $\approx$  890, 810 (=C–H, in Aromaten), 1575 – 1640 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 1250 – 1300 (phenole), 1370, 1155, 1060 – 1120, 785, 750 (N–CH<sub>2</sub>) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 9.662 (HDO), 8.665, 5.349 (H-Aromaten), 4.172 – 3.553 (HDO), 3.371, 2.731 (>N–CH<sub>2</sub>–, –NH–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>)

## 3.2. Poly(ethylenimin)-gebundene 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure

Ausbeute: 8.97 g

Gehalt: 1.24 mmol 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure/g Polymer oder 279 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 55.03 H 9.52 N 20.98 S 3.97

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2940, 2820, 1280 – 1300 (N–CH<sub>2</sub>–), 1655 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 1540 – 1560, 1490 – 1495, 1455, 685, 645 (=C–H, in Aromaten), 1210, 1080 – 1110 (–SO<sub>3</sub><sup>–</sup>), 815, 835 (S–O) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 8.744 (HDO), 7.887 (H-Aromaten), 4.670, 4.663 (HDO), 3.239, 2.492 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 3.3. Poly(allylamin)-gebundenes 8-Hydroxychinolin

Ausbeute: 4.5 g

Elementaranalyse: C 37.49 H 8.32 N 12.17

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 3100 – 2820 (N–CH<sub>2</sub>–, =C–H, in Aromaten),  $\approx$  1590 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 1450 – 1485, 850 (=C–H, in Aromaten), 1150 – 1170, 780 (N–CH<sub>2</sub>–), 1110 (–OH) cm<sup>–1</sup>.

## 3.4. Chitosan-gebundenes 8-Hydroxychinolin

Ausbeute: 6.0 g

Elementaranalyse: C 33.94 H 6.14 N 6.04

IR (KBr):  $\approx$  3400, 1610 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 2900, 1300 (N–CH<sub>2</sub>–), 1500, 890 (=C–H, in Aromaten), 1240 (Phenol), 1140, 1050 – 1080 (–OH) cm<sup>–1</sup>

## 4. Phenolhaltiges Polymer auf der Basis von Poly(ethylenimin)

Eine Lösung von Poly(ethylenimin) (A) (10%, 10 ml) wird mit einer Lösung des Phenolderivates (B) (20 ml, 3.9 mmol) gemischt und dann wird zu dieser Lösung 37%ige Formaldehydlösung (C) (0.5 ml) gegeben. Die Lösung wird zuerst 1 Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann 2 Stunden auf 60–80°C erhitzt. Nach Reinigung durch Membranfiltration und anschließender Gefriertrocknung des Retentats werden die Produkte als braune Materialien erhalten.

## 4.1. Poly(ethylenimin)-gebundenes Phenol

Ausbeute: 1.25 g

Elementaranalyse: C 56.36 H 11.07 N 22.69

IR (KBr):  $\approx$  3350 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2920,  $\approx$  2800,  $\approx$  1300, 750 (N–CH<sub>2</sub>–),  $\approx$  1550 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 1450, 810, 685, 610 (=C–H, in Aromaten), 1030 – 1110 (–OH) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 9.033 (HDO), 7.071 – 7.009 (H-Aromaten), 4.873 – 3.686 (HDO), 3.468 – 2.479 (>N–CH<sub>2</sub>–, –NH–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 4.2. Poly(ethylenimin)-gebundenes 2-Nitrophenol

Ausbeute: 1.41 g

Elementaranalyse: C 51.28 H 8.37 N 21.11

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2940, 2800, 1320, 1350, 750 (N–CH<sub>2</sub>–), 1590 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –NO<sub>2</sub>), 1520, 1480, 865, 850, 810, 700, 645 (=C–H, in Aromaten), 1235 (Phenol), 1130, 1060 (–OH) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 9.057 (HDO), 7.636 – 6.172 (H-Aromaten), 4.751, 4.669 (HDO), 2.694, 2.515 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 4.3. Poly(ethylenimin)-gebundenes Brenzkatechin

Ausbeute: 2.37 g

Elementaranalyse: C 48.60 H 9.22 N 22.16

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2920, 2800, 1420 – 1450, 750 (N–CH<sub>2</sub>–), 1600 – 1650 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 1550 – 1590, 1500, 810, 665, 650 (=C–H, in Aromaten), 1110 – 1140 (–OH) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 9.000 (HDO), 7.955, 5.443 (H-Aromaten), 4.973 – 3.534 (HDO), 3.424 – 1.942 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 5. Benzoessäure-enthaltende Polymere

Zu einer Lösung (40 ml) von Poly(ethylenimin) (A) (7,8 mmol) und dem Natrium Salz des Benzoessäurederivates (B) (7,8 mmol) werden 37%ige Formaldehydlösung (7,0 ml) getropft. Nach 1 Stunde bei Raumtemperatur wird die Lösung 2 Stunden auf 60–80°C erhitzt. Nach der Membranfiltration und Gefriertrocknung des Retenats werden die Produkte als braune Pulver erhalten.

## 5.1. Poly(ethylenimin)-gebundene Salicylsäure

Ausbeute: 2,9 g

Elementaranalyse: C 55,23 H 9,49 N 18,38

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, OH), – 2900, 2820, 1455, 1458, 1290, 1120 (N–CH<sub>2</sub>–), – 1660 (–NH<sub>2</sub>, –NH–),  $\approx$  1585, 855, 810, 760, 700, 660 (=C–H, in Aromaten), 1070, 1120 (–OH), 1290 (Phenol), cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7,694, 7,289, 6,788 (H-Aromaten), 4,673, 4,671 (HDO), 3,301, 2,538, 2,134 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 5.2. Poly(ethylenimin)-gebundene Benzolsulfonsäure

Ausbeute: 1,2 g

Gehalt: 1,48 mmol Benzolsulfonsäure Natrium/g Polymer oder 265,5 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 55,75 H 10,42 N 20,29 S 4,72

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, OH), 2920, 2800,  $\approx$  1290, 750, 720 (N–CH<sub>2</sub>–),  $\approx$  1645 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 1420 – 1450, 690, 610 (=C–H, in Aromaten),  $\approx$  1115 (–OH), 1010, 1025 (–SO<sub>3</sub><sup>–</sup>) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7,378 (H-Aromaten), 4,757, 4,672, 4,587 (HDO), 4,312, 3,641, 2,560 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 5.3. Poly(ethylenimin)-gebundene 2-Nitrobenzoessäure

Ausbeute: 1,2 g

Elementaranalyse: C 52,54 H 9,96 N 20,83

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2920,  $\approx$  2800, 780 – 760 (N–CH<sub>2</sub>–),  $\approx$  1640 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –C(=O)–O–), 1510, 820, 695, 640 (=C–H, in Aromaten), 1450 – 1400, (N–CH<sub>2</sub>–, –C(=O)–), 1390 (–COO<sup>–</sup>), 1110 (–OH) cm<sup>–1</sup>.

## 5.4. Poly(allylamin)-gebundene Benzolsulfonsäure

Ausbeute: 1,0 g

Gehalt: 1,92 mmol Benzolsulfonsäure Natrium/g Polymer oder 350 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 33,12 H 4,86 N 6,68 S 6,17

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2940 – 3040, 1520, 755, 725, 690 (=C–H, in Aromaten), 1620 – 1650 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH),  $\approx$  1445 (N–CH<sub>2</sub>–), 1390 (>S(=O)<sub>2</sub>) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7,671 – 7,389 (H-Aromaten), 4,669 (HDO), 2,565, 1,304 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 5.5. Poly(acrylamid)-gebundene Benzolsulfonsäure

Ausbeute: 2,0 g

Gehalt: 1,56 mmol Benzolsulfonsäure Natrium/g Polymer oder 280 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 33,12 H 4,86 N 6,50 S 6,17

IR (KBr):  $\approx$  3420 (Amid, –OH),  $\approx$  3040, 1550, 1450,  $\approx$  820,  $\approx$  680, 610 (=C–H, in Aromaten),  $\approx$  2949, 1400, 730, 755 (N–CH<sub>2</sub>–), 1600 – 1650 (–CONH<sub>2</sub>, –CONH–),  $\approx$  1090, 1275 (–SO<sub>3</sub><sup>–</sup>),  $\approx$  1200 (–OH) cm<sup>–1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 8,056 – 7,332 (H-Aromaten), 4,663 – 3,533 (HDO), 3,311 – 1,752 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>) ppm.

## 5.6. Chitosan-gebundene Benzolsulfonsäure

Ausbeute: 1,37 g

Elementaranalyse: C 30,00 H 5,42 N 5,13

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2920 – 2860, 750 (–CH<sub>2</sub>–), – 1600 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 1500, 890, 700 (=C–H, in Aromaten), 1090 – 1140 (–SO<sub>3</sub><sup>–</sup>), 1000 (–OH) cm<sup>–1</sup>.

## 6. Analytische Reagenzien auf der Basis von Poly(ethylenimin)

Eine Lösung (40 ml) von Poly(ethylenimin) (A) (1,0 g, 10%) wird mit dem analytischen Reagenz (B) (3,9 mmol) gemischt und dann werden zu dieser Lösung eine 37%ige Formaldehydlösung (C) (3,0 ml) gegeben. Die Lösung wird zuerst 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann 3 Stunden auf 70–80°C erhitzt. Nach Membranfiltration und Gefriertrocknung des Retenats werden die Produkte als farbige Materialien erhalten.

## 6.1. Poly(ethylenimin)-gebundenes Salicylphenylfluoron

Ausbeute: 3,0 g

Elementaranalyse: C 46,61 H 4,5 N 8,12

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 1600 – 1650 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –COO<sup>–</sup>, –CO–), 2940, 2820, 1465, 1275, 750 (N–CH<sub>2</sub>–),  $\approx$  1465, 1450, 640 (=C–H, in Aromaten), 1030 (–C–O–C–), 1180,  $\approx$  1100 (–OH), 1370 (–COO<sup>–</sup>) cm<sup>–1</sup>

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 9.082 (HDO), 8.288 (H-Aromaten), 4.743, 4.661 (HDO), 2.500 – 2.700 ( $>\text{N-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) ppm.

## 6.2. Poly(ethylenimin)-gebundenes Alizarinrot S

Ausbeute: 2.0 g

Gehalt: 1.67 mmol Alizarinrot S/g Polymer oder 571.6 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 25.03 H 1.69 N 0.76 S 5.34

IR (KBr):  $\approx$  3420 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{OH}$ ),  $\approx$  2940, 1310, 1265, 790, 760 ( $\text{N-CH}_2-$ ),  $\approx$  1630 ( $-\text{NH}^2$ ,  $-\text{NH}-$ ),  $\approx$  1540, 710,  $\approx$  630 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten), 1090, 1040,  $\approx$  1175 ( $-\text{SO}_3^-$ ), 865, 830 ( $\text{S-O}$ )  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 8.297, 7.792 (H-Aromaten), 4.651 (HDO) ppm.

## 6.3. Poly(ethylenimin)-gebundenes Rhodamin B

Ausbeute: 2.2 g

Elementaranalyse: C 50.39 H 9.25 N 18.21

IR (KBr):  $\approx$  3470 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $\text{OH}$ ), 2940, 2830,  $\approx$  1460, 1310 ( $\text{N-CH}_2-$ ), 1550 – 1600, 1520, 815 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten), 1035,  $\approx$  1170,  $\approx$  1090 ( $-\text{OH}$ )  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 8.084, 8.033 (HDO), 7.947 – 6.441 (H-Aromaten), 5.000, 4.784 – 4.004 (HDO), 3.354 – 1.006 ( $>\text{N-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) ppm.

## 6.4. Poly(ethylenimin)-gebundene 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol

Ausbeute: 0.94 g

Elementaranalyse: C 58.79 H 6.65 N 17.62

IR (KBr):  $\approx$  3400, 1650 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ),  $\approx$  1110 ( $-\text{OH}$ ), 2920, 2850, 1445,  $\approx$  760 ( $\text{N-CH}_2-$ ), 1455 – 1465,  $\approx$  680 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.5. Poly(ethylenimin)-gebundener Benzo-15-Krone-5

Ausbeute: 1.3 g

Ansatz: 0.3 ml 37%ige Formaldehydlösung

Elementaranalyse: C 49.88 H 11.17 N 24.02

IR (KBr):  $\approx$  3350 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{OH}$ ),  $\approx$  2900 ( $\text{N-CH}_2-$ ),  $\approx$  1630 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ), 1450 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten), 1200 – 1000 ( $-\text{OH}$ ),  $\approx$  920 ( $\text{C-O-C}$ )  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 6.901, 6.893 (H-Aromaten), 4.757 – 4.676 (HDO), 4.060 – 2.520 ( $>\text{N-CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ) ppm.

## 6.6. Poly(ethylenimin)-gebundener N,N-Dimethyl-N'-Benzoylthioharnstoff (DEBT)

Ausbeute: 1.3 g

Gehalt: 1.19 mmol DEBT/g Polymer oder 280 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 49.55 H 9.04 N 16.21 S 3.80

IR (KBr):  $\approx$  3400 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{OH}$ ), 3100 – 2600 ( $\text{N-CH}_2-$ ;  $=\text{C-H}$ , in Aromaten), 1570 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ), 1450, 850, 810 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten), 1350 – 1400 ( $>\text{S(=O)}_2$ ), 1000 – 1150 ( $-\text{OH}$ ),  $\approx$  760 ( $-\text{CH}_2-$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.7. Poly(ethylenimin)-gebundener N-Pyrrolidino-N'-benzoylthioharnstoff (PyBT)

Ausbeute: 1.46 g

Gehalt: 0.57 mmol PyBT/g Polymer oder 130 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 45.14 H 8.35 N 17.40 S 1.81

IR (KBr):  $\approx$  3400,  $\approx$  1630 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ), 2920, 2800 – 2820,  $\approx$  1420, 1280 ( $\text{N-CH}_2-$ ), 1530, 715, 690, 640 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten),  $\approx$  1110 ( $-\text{OH}$ ),  $\approx$  1380, 1040 ( $>\text{S(=O)}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.8. Poly(ethylenimin)gebundenes Eriochrom Schwarz T

Ausbeute: 2.3 g

Elementaranalyse: C 50.51 H 5.17 N 13.87

IR (KBr):  $\approx$  3420,  $\approx$  1660 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ), 1100, 1200, 1190 ( $-\text{OH}$ ), 2940, 2820,  $\approx$  1310, 760, 740 ( $\text{N-CH}_2-$ ), 1390 ( $>\text{S(=O)}_2$ ), 1585, 1500, 1450,  $\approx$  800, 640, 610 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten)  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 9.092 (HDO), 5.072 (H-Aromaten), 4.871 – 4.269 (HDO) ppm.

## 6.9. Poly(ethylenimin)-gebundenes Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)

Endprodukt: 0.67 g

Ansatz: 0.8 ml 37%ige Formaldehydlösung zugegeben

Elementaranalyse: C 51.95 H 7.76 N 20.79

IR (KBr):  $\approx$  3400,  $\approx$  1650 ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-$ ), 1110, 1140 – 1215 ( $-\text{OH}$ ), 2930, 2910,  $\approx$  1300,  $\approx$  1450, 1250, 740 ( $\text{N-CH}_2-$ ), 1500, 1450, 840, 880, 690, 660 ( $=\text{C-H}$ , in Aromaten)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7. Tensid-haltige Polymere

Zu einer Lösung (40 ml) von Poly(ethylenimin) (A) (1.0 g, 10%) und Tensid (B) (7.8 mmol) werden 37%ige Formaldehydlösung (C) (5 ml) gegeben. Die trübe Lösung wird zuerst bei Raumtemperatur eine Stunde stehen gelassen und dann auf 60°C bis zur Klärung der Lösung erhitzt. Nach Membranfiltration und Gefriertrocknung

des Retentats werden die Produkte als gelbe pulverige Materialien erhalten.

#### 7.1. Poly(ethylenimin)-gebundenes Cetylpyridiniumchlorid (CPC)

Ausbeute: 2.2 g

5 Gehalt: 1.72 mmol CPC/g Polymer oder 820 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 66.64 H 10.30 N 9.82 Cl 6.12

IR (KBr):  $\approx$  3400, 1600 – 1640 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), 2920, 2850, 1210, 1180, 1150, 715, 775 (N–CH<sub>2</sub>–), 3010, 3050, 1470, 1490, 815, 685 (=C–H, in Aromaten), 1090 (–OH) cm<sup>-1</sup>

10 <sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 8.907 – 7.995 (H-Aromaten), 4.755 – 4.575 (HDO), 3.75 – 1.01 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>), 0.64 – 0.593 (>C–CH<sub>2</sub>–R) ppm.

#### 7.2. Poly(ethylenimin)-gebundene Dodecylbenzolsulfonsäure Natrium Salz (SDS)

Ausbeute: 3.3 g

15 Gehalt: 1.82 mmol SDS/g Polymer oder 630 mg/g (bezogen auf Elementaranalyse)

Elementaranalyse: C 59.13 H 9.71 N 7.73 S 5.82

IR (KBr):  $\approx$  3400 (–NH<sub>2</sub>, –NH–, –OH), – 1650 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 2950, – 1460, 830, – 685 (=C–H, in Aromaten), 2920, 2950,  $\approx$  1200, 760 (N–CH<sub>2</sub>–), 1010, 1040, 1120 (–SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) cm<sup>-1</sup>

20 <sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.579, 6.987 (H-Aromaten), 4.669, 4.653 (HDO), 3.220 – 1.180 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>), 0.793, 0.00022 (>C–CH<sub>2</sub>–R) ppm.

### 8. Acridinhaltiges Polymer

25 Zu einer 10%igen wäßrigen Poly(ethylenimin)-Lösung (10 ml) werden eine Lösung von Acridin (0.5 g, 3.9 mmol) in Ethanol (15 ml) und eine 37%ige Formaldehydlösung (0.8 ml) gegeben. Die Lösung wird zuerst bei Raumtemperatur eine Stunde stehen gelassen und dann auf 60–80°C für zwei Stunden erhitzt. Dann wird mit Ether extrahiert und die wäßrige Lösung durch Membranfiltration gereinigt. Nach der Gefriertrocknung des Retentats werden die Produkte als gelbe Materialien erhalten.

Ausbeute: 2.0 g

Elementaranalyse: C 42.9 H 9.96 N 14.98

30 IR (KBr):  $\approx$  3400, 1640 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 2920, – 2800, 1450 – 1370 (N–CH<sub>2</sub>–), 1500, 850, 825, 805, 690, 645, 610 (=C–H, in Aromaten) cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H–NMR (D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 8.280, 8.040, 7.891 (H-Aromaten), 4.970 – 3.968 (HDO), 3.515 – 1.735 (>N–CH<sub>2</sub>–, –CH<sub>2</sub>–NH–, –CH<sub>2</sub>–NH<sub>2</sub>), 1.055 – 0.950 (–CH<sub>2</sub>–) ppm.

### 9. Vernetzte Polymere aus Poly(ethylenimin)

40 Zu einer 10%igen wäßrigen Poly(ethylenimin)-Lösung (30 ml, 3.0 g) werden 8-Hydroxychinolin oder Salicylsäure (2.0 g) und Resorcin (1.0 g) gegeben, und dann wird eine 37%ige Formaldehydlösung (15 ml) zugemischt. Die Mischung wird zuerst eine Stunde bei 20°C stehen gelassen und dann auf 60–80°C erhitzt. Nach 3 Stunden werden die Produkte als braune harte Materialien erhalten. Zur Reinigung wird mit Wasser und Methanol gewaschen und dann an der Luft getrocknet.

#### 9.1. Poly(ethylenimin)-gebundenes 8-Hydroxychinolin (PEI-Oxin)

Ausbeute: 4.57 g

45 Elementaranalyse: C 43.54 H 6.56 N 9.50

IR (KBr):  $\approx$  3400, 1640, 1600 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 2920, 2850, 1300, 755 (N–CH<sub>2</sub>–), 1550, 1480, 800 – 825 (=C–H, in Aromaten), 1100 (–OH) cm<sup>-1</sup>.

#### 9.2. Poly(ethylenimin)-gebundene Salicylsäure (PEI-Sal)

50 Ausbeute: 5.21

Elementaranalyse: C 59.83 H 7.14 N 10.45

IR (KBr):  $\approx$  3420,  $\approx$  1635 (–NH<sub>2</sub>, –NH–), 2940, 2840, 1340, 1300, 1250, 755 (N–CH<sub>2</sub>–), 1590, 1485, 1455, 855, 805, 770, 660 (=C–H, in Aromaten), 1080 – 1140 (–OH).

### Anwendungsbeispiele

60 Es wurde gefunden, daß auf diese Weise hergestellte und modifizierte Polymere zur Abtrennung und Anreicherung von Metallionen oder Anionen angewandt werden können. Als Beispiele wurden eine Reihe der Metallionen Fe(III), Cr(III), Cd(II), Ba(II), Ca(II), Co(II), Cu(II), Mg(II), Ni(II), Pb(II), Sr(II), und Zn(II) oder Anionen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in Verbindung mit folgenden Polymeren untersucht:

Poly(ethylenimin)-gebundene Phosphonsäure (PEI-Phos), Poly(ethylenimin)-gebundenes 8-Hydroxychinolin (PEI-Oxin), Poly(ethylenimin)-gebundener Dimethylolthioharnstoff (PEI-DTU), Poly(ethylenimin)-gebundener Thioharnstoff (PEI-TH), Poly(ethylenimin)-gebundener Harnstoff (PEI-HA), Poly(ethylenimin)-gebundenes Cetylpyridiniumchlorid (PEI-CPC).

65 Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen die Retentionswerte von einigen Metallionen (je 20 µg/ml) mit Polymeren (2%, 20 ml) in Kombination mit der Membranfiltration. Die Komplexbildungsvermögen sind abhängig von den Komplexeigenschaften des gebundenen Liganden. 8-Hydroxychinolin ist ein vorzüglicher Komplex-Ligand in der analytischen Chemie. Daher sind die Retentionswerte generell besser als die der anderen Poly(ethy-



lenimin)-Derivate.

Poly(ethylenimin)-gebundene Phosphonsäure wird zur Untersuchung der Komplexbildung von Erdalkali-Ionen mit Membranfiltration untersucht. Die Ergebnisse (Tabelle 2) zeigen, daß die Erdalkali-Ionen unter den genannten Bedingungen abgetrennt oder angereichert werden können.

Ebenso kann das Komplexbildungsvermögen der Polymere für verschiedene Metallionen mit der herkömmlichen Fällungsmethode untersucht werden. Als Beispiel wird der Gd(III)-Komplex von Poly(ethylenimin)-gebundener Phosphonsäure (PEI-Phos) diskutiert. Das generelle Verfahren ist, daß PEI-Phos und  $Gd_2O_3$  in destilliertem Wasser gelöst und unter Rühren 24 Stunden auf 100°C erhitzt werden. Nach dem Ausfällen mit Aceton und Gefriertrocknung wird der Gehalt von Gd(III) mit Hilfe der ICP-Spektrometrie analysiert, die 17,5 Gew.-% Gd(III) ergibt.

Die Wechselwirkung zwischen Anionen und kationischen Polymeren wie dem Poly(ethylenimin)-gebundenen Cetylpyridiniumchlorid (PEI-CPC) werden auch untersucht. 0,4 g PEI-CPC werden in einer Lösung (20 ml) von je 500 µg/ml  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , und  $PO_4^{3-}$  gelöst und bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt, danach wird  $NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}$  durch Teststäbchen (Merckoquant 10220 und 10019; Merck, Germany),  $PO_4^{3-}$  durch Photometrie gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß 40%  $NO_3^-$  (200 µg/ml) und mehr als 60%  $SO_4^{2-}$  (> 300 µg/ml) gebunden werden. Aber wenn die beladenen Polymere mit Aceton ausgefällt werden, werden 3%  $NO_3^-$  (15 µg/ml), < 40%  $SO_4^{2-}$  (< 200 µg/ml) und 33,0%  $PO_4^{3-}$  (165 µg/ml) an PEI-CPC gebunden.

Wenn als Komponente B biologisch aktive Verbindungen gewählt werden, ergibt sich eine Erweiterung des Anwendungsspektrums in Richtung von Materialien mit biologischer Aktivität. Werden z. B. bakteriostatische oder bakterizide Substanzen eingesetzt, so können Polymere mit desinfizierender Wirkung erhalten werden. In analoger Weise lassen sich auch andere funktionelle Materialien gewinnen.

Vernetzte Polymere können auch als Ionenaustauscher und zu anderen Zwecken eingesetzt werden. Vernetztes, Poly(ethylenimin)-gebundenes 8-Hydroxychinolin (PEI-Oxin) oder analog gebundene Salicylsäure (PEI-Sal) (0,1 g) werden in einer 20 ml Lösung von 58,75 µg/ml Cu(II), 84 µg/ml Co(II), 94,5 µg/ml Ni, und 214 µg/ml Cd(II) 24 Stunden gerührt. Nach der Abtrennung werden die Metallionen in der Lösung durch Atom-Absorptions-Spektrometrie gemessen. Die Metallion-Analyse zeigt ein Metallbildungsvermögen von 7,55 mg Cu(II), 12,5 mg Co(II), 15,10 mg Ni(II), und 34,4 mg Cd(II) pro Gramm PEI-Oxin, und 6,55 mg Cu(II), 12,70 mg Co(II), 15,10 mg Ni(II), und 68,2 mg Cd(II) pro Gramm PEI-Sal.

Tabelle 1

Retention von einigen Metallionen (je 20 µg/ml) durch einige Polymeren (2%) in der Gegenwart von 0,15 M Natriumnitrat bei pH 5

Polymer <sup>a</sup>	Retention (%)								
	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
PEI-CH	77.5	76.0	42.5	18.0	93.0	60.0	52.5	14.0	21
PEI-Oxin	21.0	99.5	95.5	99.5	99.5	100	100	29.0	99
PEI-DTU	42.5	62.5	42.0	16.5	93.5	70.5	52.5	14.5	0
PEI-HA	53.0	84.0	37.0	0	67.5	25.5	56.5	7.5	0
PEI-TH	36.0	63.0	34.5	0	78.0	26.0	46.5	7.0	0
PEI-Phos	65.5	63.5	55.5	65.0	56.5	62.5	20.5	11.5	63.5
PEI-Phos <sup>b</sup>	78.5	77.0	80.5	79.0	76.0	79.0	75.6	50.5	75.5

- a) PEI = Poly(ethylenimin) Oxin = 8-Hydroxychinolin  
 DTU = Dimethylolthioharnstoff HA = Harnstoff  
 TH = Thioharnstoff Phos = Phosphonsäure
- b) ohne Zusatz von Natriumnitrat

Tabelle 2

Retention von Erdalkalitionen (je 20 µg/ml) durch Polyethylenimin-gebundene Phosphonsäure (2%)

Kation	Retention (%)	
	pH 5	pH 7
Ba <sup>2+</sup>	96.0	99.0
Ca <sup>2+</sup>	67.0	83.5
Mg <sup>2+</sup>	62.5	91.5
Sr <sup>2+</sup>	86.5	98.0

## Patentansprüche

1. Polymere Materialien, die durch Kondensation von Amino- oder Amid-Gruppen enthaltenden Polymeren (Komponente A) mit zwei weiteren Komponenten (B und C) hergestellt werden, wobei die Komponente B zur Einführung einer funktionellen Gruppe dient und die Komponente C eine verknüpfende Funktion hat.
2. Polymere Materialien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A Iso- oder Heteropolymere oder deren Mischungen bedeutet, die Amino- oder Amid-Gruppen enthalten. Solche Polymere können z. B. Repetiereinheiten von Poly(ethylenimin), Poly(vinylamin), Poly(allylamin), Poly(acrylamid), Chitosan, Chitin, Proteinen oder anderen synthetischen oder biologischen Makromolekülen mit primären oder sekundären Aminogruppen oder Amidgruppen enthalten.
3. Polymere Materialien gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B funktionelle Gruppen oder Molekülteile bedeutet, die zur Einführung bestimmter Eigenschaften in Makromoleküle dienen. Solche Komponenten können mit Amino-, Hydroxy- oder Phenylgruppen enthaltenden Substanzen oder Säure-Derivaten eingeführt werden. Diese Verbindungen können Aminoverbindungen, Harnstoffderivate, Aminosäuren, phosphorige Säure, Benzolsulfonsäuren, Amide, Phenole, 8-Hydroxychinolinderivate, Rhodamin B, oder andere funktionelle Verbindungen sein.
4. Polymere Materialien gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C Carboxylverbindungen oder Oxiranderivate, wie z. B. Formaldehyd oder Epichlorhydrin, bedeutet.
5. Polymere Materialien gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich vernetzende Reagenzien, wie z. B. Resorcin oder 1,4-Bis-(chlormethyl)benzol, eingesetzt werden.
6. Polymere Materialien gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Materialien Komplexe mit mindestens einem Ion eines Elements der Ordnungszahlen 4, 12, 13, 20—29, 31—33, 38, 39, 42—44, 49—52, 56—83 oder 89—103 sowie gegebenenfalls Kationen anorganischer und/oder organischer Basen, Aminosäuren, Aminosäureamiden oder Anionen bilden.